Prüfung des Verfahrens zur Bestimmung von Dampfdrucken bei sehr hohen Temperaturen und die Dampfdrucke der Alkalihalogenide.

Auszug aus einer Schrift

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde

der Schlesischen Friedrich-Wilhelms-Universität zu Breslau

BIBLIOTHEEK RIJKS UNIV. LEIDEN

vorgelegt von

Susanne Mugdan.

Promotion: Mittwoch, den 2. März 1921, vormittags 11 1/2 Uhr
in der Aula Leopoldina

Vortrag:
Entwickelung des Valenzbegriffes
auf Grund der neueren Anschauungen.

HOCHSCHULVERLAG BRESLAU

Schlesische Buchdruckerei- und Verlagsgesellschaft m. b. H. (Karl Vater & Co).
Breslau 10, Matthiasstraße 12

Berichterstatter: Professor Dr. Meyer.

Gedruckt mit Genehmigung der Philosophischen Fakultät der Universität Breslau

Otto Ruff und Bernhard Bergdahl haben ein Verfahren zur Bestimmung von Dampfdrucken bei sehr hohen Temperaturen ausgearbeitet[1]), welches einer Nachprüfung unterzogen wurde. Dabei ergab sich, daß man, um mit diesem Verfahren möglichst zuverlässige Resultate zu erzielen, außer den bereits angegebenen noch folgende Momente beobachten muß:

1. Das Tiegelmaterial ist je nach dem zu verdampfenden Stoffe verschieden zu wählen, und zwar können nur Stoffe mit verhältnismäßig großer Oberflächenspannung (Metalle) in porösen Kohle- oder Graphittiegeln verdampft werden.

2. Das Tiegelvolumen braucht für diese Stoffe nicht mehr als 0,2 ccm zu betragen. Geschmolzene Salze und Stoffe mit ähnlich kleiner Kapillarkonstante müssen in Tiegeln von etwa 0,6 bis 0,7 ccm Inhalt verdampft werden.

3. Bei optischer Temperaturmessung werde das Pyrometer direkt auf das Siedegefäß eingestellt.

4. Bei Versuchen unter verhältnismäßig hohen Drucken hat man besonders auf störende Dämpfe zu achten und diese nach Möglichkeit durch Einleiten des Gases am Schaufenster zu vermeiden.

Was die zahlenmäßige Nachprüfung des in Frage stehenden Verfahrens anbelangt, so wurden die Sublimationsdrucke des Arsens wesentlich höher gefunden, als bei den früheren Versuchen, und auch etwa um 20° höher, als sie von Preuner & Brockmöller[2]) angegeben wurden. — Neben den Dampfspannungen des Arsens wurden diejenigen des Antimons und Wismuts wiederholt und bis auf die Beobachtungsfehler in Übereinstimmung mit den von Ruff & Bergdahl gewonnenen Zahlen gefunden. — Eine Wiederholung der Dampfspannungsmessungen für Kupfer läßt die früheren Resultate im Druckintervall bis zu 100 mm zu tief erscheinen, und zwar wurde bei 20 mm Druck statt 1734° C eine Siedetemperatur von 1875° gefunden.

[1]) Zt. f. anorgan. Chem. Bd. 106. S. 76. (1919).
[2]) Zt. f. physik. Chem. Bd. 81. S. 167.

Mit dem verbesserten Verfahren wurden nun die Dampfdrucke der Alkalihalogenide gemessen. Die dazu erforderlichen Salze wurden meist von mir selbst hergestellt, und zwar durch Neutralisation der Hydroxyde oder Karbonate mit der entsprechenden Halogenwasserstoffsäure. Die erhaltenen Resultate wurden in Tabellen zusammengestellt und die zugehörigen Werte von log. p. und $\frac{1}{T}$ zu einer graphischen Darstellung der Dampfdruckkurven verwertet.

Eine Betrachtung der erhaltenen Kurvenzüge läßt erkennen, daß mit steigendem Atomgewicht der Komponenten die Dampfspannung immer geringer wird und daß bei wachsendem Atomvolumen des Alkalimetalls die Kurven immer mehr aneinander rücken, daß also der Einfluß des Halogens auf die Siedetemperatur immer geringer wird.

Als absolute Siedetemperatur unter Atmosphärendruck wurde gefunden für:

Lithiumchlorid . .	1610°
Lithiumbromid . .	1533°
Lithiumjodid . . .	1456°
Natriumchlorid . .	1698°
Natriumbromid . .	1668°
Natriumjodid . . .	1563°
Kaliumchlorid . .	1668°
Kaliumbromid . .	1642°
Kaliumjodid . . .	1545°
Rubidiumchlorid . .	1606°
Rubidiumbromid . .	1582°
Rubidiumjodid . .	1549°
Caesiumchlorid . .	1517°
Caesiumbromid . .	1506°
Caesiumjodid . . .	1542°

Die Siedepunkte der Alkalifluoride sollen demnächst in einem Graphittiegel mit einem Belag aus Iridiumblech untersucht werden, da sämtliche anderen Materialien den Dämpfen der Fluoride nicht standhielten.

Die erhaltenen Resultate wurden schließlich, soweit möglich, zur Berechnung thermochemischer Daten verwertet, und zwar wurden Näherungswerte für die Verdampfungswärmen und die kritischen Temperaturen der Alkalihalogenide angegeben.